

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: C06C 7/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/16397 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Mai 1997 (09.05.97)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04674</p> <p>(22) Internationales Anmelde datum: 26. Oktober 1996 (26.10.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 40 278.2 28. Oktober 1995 (28.10.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): DYNAMIT NOBEL GMBH [DE/DE]; Explosivstoff- und Systemtechnik, Kaiserstrasse 1, D-53840 Troisdorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): HAGEL, Rainer [DE/DE]; Schorlachstrasse 23, D-91058 Erlangen (DE). REDECKER, Klaus [DE/DE]; Burgfarmbacher Strasse 34, D-90431 Nürnberg (DE).</p> <p>(74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patentabteilung, D-53839 Troisdorf (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, IL, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

(54) Title: LEAD- AND BARIUM-FREE IGNITER COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: BLEI- UND BARIUM-FREIE ANZÜNDSÄTZE

(57) Abstract

The invention concerns lead- and barium-free igniter compounds with initial explosive substances mixed with oxygen-producing substances. The igniter compounds are characterized in that the initial explosive substances are selected from alkali metal salts and/or alkaline earth metal salts of dinitrobenzofuroxanes and the oxygen-producing substances are selected from metallic peroxides, nitrates of ammonium, guanidine, aminoguanidine, triaminoguanidine, dicyandiamidine and the elements sodium, potassium, magnesium, calcium, cerium and/or polyvalent metallic oxides. The igniter compounds according to the invention display higher stability with respect to known pollutant-free igniter compounds.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Blei- und Barium-freie Anzündsätze mit Initialexplosivstoffen im Gemisch mit Sauerstoff-liefernden Substanzen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Initialexplosivstoffe aus Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalzen von Dinitrobenzofuroxanen und die Sauerstoff-liefernden Substanzen aus Metallperoxyden, Nitraten von Ammonium, Guanidin, Aminoguanidin, Triaminoguanidin, Dicyandiamidin sowie den Elementen Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Cer und/oder mehrwertigen Metalloxiden ausgewählt sind. Die erfindungsgemäßen Anzündsätze weisen eine erhöhte Stabilität gegenüber bekannten schadstofffreien Anzündsätzen auf.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estonien	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

"Blei- und Barium-freie Anzündsätze"

Gegenstand der Erfindung sind Blei- und Barium-freie Anzündsätze mit Initialexplosivstoffen im Gemisch mit Sauerstoff-liefernden Substanzen.

Aus der EP-0 031 045 B1 ist die Verwendung von Zinkperoxid als alleiniges oder anteiliges Oxidationsmittel in sprengstoffhaltigen oder pyrotechnischen Gemischen bekannt.

Die EP-0 129 061 B1 beschreibt Blei- und Barium-freie Anzündsätze aus Initialexplosivstoffen im Gemisch mit Zinkperoxid als Oxidationsmittel, die als Initialexplosivstoffe Strontiumsalze des Mono- und/oder Dinitrodihydroxydiazobenzols in Anteilen zwischen 5 und 70 Gew.-% im Gemisch mit Passivatoren sowie zusätzlich noch Tetrazen in Mengen bis zu 30 Gew.-% und Zinkperoxid in Mengen zwischen 10 und 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgemisch, enthalten.

Bekannte Anzündsätze enthalten als Initialexplosivstoffe Verbindungen, insbesondere des Bleis, die sich von Trinitropolyphenolen, wie beispielsweise Trinitrophenol, Trinitroresorcin oder der Stickstoffwasserstoffsäure ableiten. Darüber hinaus

- 2 -

sind auch Anzündsätze bekannt, die Doppelsalze des Bleis, zum Beispiel Hypophosphitnitrat, enthalten. Beim Abbrand dieser Anzündsätze treten erhöhte Konzentrationen an Blei und seinen Verbindungen in der Umgebungsluft auf, die die zulässigen Grenzkonzentrationen bereits nach geringer Schußzahl erreichen. Es wurden bereits Lösungen vorgeschlagen, die aus Schwermetall-freien Initialexplosivstoffen bestehen. Als solches hat sich insbesondere Diazodinitrophenol durchgesetzt. Die Diazodinitrophenol-haltigen Anzündsätze, beispielsweise mit Zinkperoxid als Sauerstoff-liefernde Substanz, zeigen jedoch sehr starke Gasdruckstöße, die durch das heftig reagierende Diazodinitrophenol verursacht sind. Dies kann zu Störungen der Funktion in der Waffe oder der Innen- und Außenballistik führen. Daneben zeigt Diazodinitrophenol eine erhöhte thermische Reaktivität.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit verbesserte Blei- und Barium-freie Anzündsätze mit Initialexplosivstoffen im Gemisch mit Sauerstoff-liefernden Substanzen.

Eine erste Ausführungsform zur Lösung des vorgenannten Problems besteht daher in Blei- und Barium-freien Anzündsätzen mit Initialexplosivstoffen im Gemisch mit Sauerstoff-liefernden Substanzen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Initial-explosivstoffe aus Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalzen von Dinitrobenzofuroxanen und die Sauerstoff-liefernden Substanzen aus Metallperoxiden, Nitraten von Ammonium, Guanidin, Aminoguanidin, Triaminoguanidin, Dicyandiamidin sowie den Elementen Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Cer und/oder mehrwertigen Metalloxiden ausgewählt sind.

Die erfindungsgemäßen Anzündsätze weisen bei Feucht-/Wärmelagerung eine verbesserte Stabilität gegenüber dem Stand der Technik auf.

Als Initialexplosivstoff im Sinne der vorliegenden Erfindung können neben den bekannten Salzen von Mono- und/oder Dinitro-dihydroxydiazobenzol, Diazodinitrophenol, Triazol- und Tetra-

- 3 -

zolverbindungen, beispielsweise die Salze des Nitrotriazolons, die Salze von Dinitrobenzofuroxan, insbesondere das Kaliumsalz, eingesetzt werden. Als organische Verbindungen mit funktionellen Azidgruppen ist insbesondere das Cyanursäuretriazid, Triazido-trinitrobenzol, Styphnyldiazid oder das 2-Pikryl-5-nitrotetrazol zu erwähnen.

Erfnungsgemäß werden die Initialexplosivstoffe vorzugsweise in einem Anteil von 5 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmischung eingesetzt.

Als Sauerstoff-liefernde Substanzen sind neben dem aus dem Stand der Technik ansich bekannten Metallperoxid Zinkperoxid auch weitere Sauerstoff-liefernde Substanzen einsetzbar. Als weitere Substanzen in diesem Sinne können im Anzündsatz beispielweise eingesetzt werden: Zinndioxid, Cerdioxid Wolframtrioxid und/oder Nitratre von Ammonium, Guanidin, Aminoguanidin, Triaminoguanidin, Dicyandiamidin sowie den Elementen Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Cer, insbesondere Kaliumnitrat oder basische Cernitrate. Die Menge an Sauerstoff-liefernden Substanzen in den erfindungsgemäßen Anzündsätzen kann beispielsweise zwischen 5 und 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, schwanken. Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung ist eine Menge von 8 bis 60 Gew.-% der Sauerstoff-liefernden Substanzen. Die Substanz kann sowohl in feinkörnigem Zustand als auch grobkörnig eingesetzt werden. Feinkörnige Substanzen mit einer mittleren Korngröße von ca. 10 µm werden vorzugsweise dann eingesetzt, wenn die Anzündsätze als verpreßte Ladungen verwendet werden, während grobkörnige Substanzen mit einer Korngröße von etwa 30 µm für weniger stark verdichtete Ladungen, beispielsweise in Randfeuersätzen besonders geeignet sind.

Erfindungsgemäß können die Anzündsätze weiterhin Sensibilisatoren, Reduktionsmittel, Friktionsmittel, Sekundärsprenngstoffe und/oder Inertstoffe enthalten.

Im Falle der Anwesenheit von Sensibilisatoren, vorzugsweise

- 4 -

Tetrazen, können Anteile von 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung vorhanden sein.

Reduktionsmittel, die einen Beitrag zur Umsetzung liefern, eignen sich in den erfindungsgemäßen Anzündsätzen zur Verbesserung des Anzündvermögens und bewirken teilweise auch eine Erhöhung der mechanischen Empfindlichkeit. Geeignete Stoffe sind vorzugsweise ausgewählt aus Kohlenstoff und/oder Metallpulvern, insbesondere von Bor, Aluminium, Cer, Titan, Zirkon, Magnesium und Silizium, Metallegierungen, insbesondere Cer-Magnesium, Cer-Silizium, Titan-Aluminium, Aluminium-Magnesium, Calciumsilizid und Metallsulfiden, insbesondere Antimonsulfid und Molybdänsulfid sowie Metallhydride, beispielsweise Titanhydrid, insbesondere in einem Anteil von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung. Einige Reduktionsmittel können gleichzeitig auch die Funktion eines Friktionsmittels erfüllen, wie beispielsweise Antimonsulfide oder Calciumsilizide. Während der Anteil der Reduktionsmittel im Anzündsatz 0 bis 20 Gew.-% betragen kann, können Friktionsmittel, die nicht an der Umsetzung während des Abbrands teilnehmen in Mengen von bis zu 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, in den erfindungsgemäßen Anzündsätzen vorhanden sein. Solche Friktionsmittel ansich sind bekannt; als Beispiel sei Glaspulver genannt.

Als weitere Komponenten, die einen Beitrag zur Umsetzung liefern, sind insbesondere Sekundärexplosivstoffe geeignet, wie beispielsweise Nitrocellulose oder Pentaerythrittetranitrat. Als weitere Beispiele seien Oktogen und Hexogen genannt, sowie Aminoverbindungen von nitrierten Aromaten, beispielsweise des Trinitrobenzols, wie Mono-, Di- oder Triaminotrinitrobenzol oder Amino hexanitrodiphenyl, weiterhin die Acylierungsprodukte dieser Verbindungen wie beispielsweise Hexanitrooxanilid oder Hexanitrodiphenylharnstoff. Ferner zählen beispielsweise zu diesen Sekundärexplosivstoffen Hexanitrostilben, Hexanitrodiphenyloxid, Hexanitrodiphenylsulfid, Hexanitrodiphenylsulfon und Hexanitrodiphenylamin sowie Tetranitrocarbazol, Tetranitroacridon oder

- 5 -

Polyvinylnitrat sowie Nitrotriazolon und seine Verbindungen. Der Anteil dieser Stoffe am Anzündsatz kann 0 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmischung ausmachen.

Als Inertstoffe eignen sich in den erfindungsgemäßen Anzündsätzen ansich bekannte Stoffe, die oft auch zur Abstimmung zur Eigenschaften dieser Sätze auf den jeweiligen Verwendungszweck miteingesetzt werden. Insbesondere seien hier Bindemittel, Klebstoffe, Farbstoffe, Passivatoren und/oder Mittel zur Geruchscharakterisierung erwähnt, die vorzugsweise in einem Anteil von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung enthalten sein können. Beispielhaft seien hier Calciumcarbonat, Titandioxid und/oder weißes Bornitrid genannt.

Zur Verbesserung und Charakterisierung des Geruchs der Satzschwaden können der Satzmischung oder dem Bindemittel sowie der Satzabdeckung Mittel zur Geruchscharakterisierung beigesetzt werden, die geeignet sind, der thermischen Belastung während des Schusses zu widerstehen. Insbesondere wurde in dieser Hinsicht gefunden, daß Vanillin diese Eigenschaften erfüllt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Anzündsätze erfolgt nach ansich bekannten Verfahren durch Sieben der trockenen oder Kneten der wasserfeuchten Mischung. Die Dosierung der wasserfeuchten Masse kann dabei durch Einstreichen der Lochplatten oder durch Strangpressen erfolgen.

Beispiele

Beispiel 1

Dieses Beispiel beschreibt einen Anzündsatz für einen Amboß-Anzündhütchen bei einer Satzlademasse von 20 mg.

Eine Mischung aus 45 Gew.-Teilen Kaliumdinitrobenzofuroxanat, 5 Gew.-Teilen Tetrazen, 30 Gew.-Teilen Zinkperoxid, 15 Gew.-Teilen Zinndioxid und 5 Gew.-Teilen Titan wurde mit 22 Gew.-Teilen

- 6 -

Wasser homogenisiert und durch Einstreichen in Lochplatten dosiert. Nach dem Einbringen in Anzündhütchen wurde getrocknet und gepreßt.

Die erfindungsgemäße Zündstoffmischungen zeigte bei Feucht/Warm-Lagerung bei einer Temperatur von 71°C und einer Luftfeuchtigkeit von 90 % im Verlauf von 7 Tagen eine bessere Stabilität als ein konventioneller Diazol-haltiger Anzündsatz. Bei der Untersuchung der Empfindlichkeit wurde kein Austreiben des Anzündhütchens aus den Hülsen beobachtet.

Vergleichsbeispiel 1

Eine wasserfeuchte Mischung aus 40 Gew.-Teilen Diazodinitrophenol, 15 Gew.-Teilen Tetrazen, 8 Gew.-Teilen Zinkperoxid, 35 Gew.-Teilen Glaspulver (120 bis 170 µm) und 2 Gew.-Teilen Adhesin® (Klebstoff) wurde mit einer Lademasse von 18 mg in Randfeuerhülsen .221fB eingeschleudert.

Der Anzündsatz benötigte zur sicheren Durchzündung als Verdämmung eine Lackschicht aus 3 bis 4 mg Vinnapas®A50, die zur Geruchscharakterisierung 0,2 mg Vanillin enthielt.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurde ein Anzündsatz für Randfeuerpatronen .221fB, Satzlademasse 16 mg, hergestellt. Eine Mischung aus 47 Gew.-Teilen Kaliumdinitrobenzofuroxanat, 10 Gew.-Teilen Tetrazen, 8 Gew.-Teilen Zinkperoxid, 34 Gew.-Teilen Glaspulver (90 bis 200 µm) und 1 Gew.-Teil Adhesin® (Klebstoff) wurde analog Beispiel 1 laboriert.

Der Anzündsatz zündete ohne Abdecklack als Verdämmung durch und erzielte eine der handelsüblichen Munition vergleichbare Innen- und Außenballistik.

Patentansprüche

1. Blei- und Barium-freie Anzündsätze mit Initialexplosivstoffen im Gemisch mit Sauerstoff-liefernden Substanzen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Initialexplosivstoffe aus Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalzen von Dinitrobenzofuroxanen und die Sauerstoff-liefernden Substanzen aus Metallperoxyden, Nitraten von Ammonium, Guanidin, Aminoguanidin, Triaminoguanidin, Dicyandiamidin sowie den Elementen Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Cer und/oder mehrwertigen Metalloxiden ausgewählt sind.
2. Anzündsätze nach Anspruch 1 mit einem Anteil der Initialexplosivstoffe von 5 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmischung.
3. Anzündsätze nach Anspruch 1 mit einem Anteil der Sauerstoff-liefernden Substanzen von 5 bis 70 Gew.-%, insbesondere 8 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.
4. Anzündsätze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallperoxid Zinkperoxid ist.
5. Anzündsätze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide ausgewählt sind aus Cerdioxid, Wolframtrioxid und/oder Zinndioxid.
6. Anzündsätze nach Anspruch 1, enthaltend weiterhin Sensibilisatoren, Reduktionsmittel, Friktionsmittel, Sekundärsprengstoffe und/oder Inertstoffe.
7. Anzündsätze nach Anspruch 6, enthaltend Tetrazen als Sensibilisator, insbesondere in einem Anteil von 0 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmischung.

- 8 -

8. Anzündsätze nach Anspruch 6, wobei die Reduktionsmittel ausgewählt sind aus Kohlenstoff, Metallpulvern, insbesondere von Bor, Aluminium, Cer, Titan, Zirkon, Magnesium und/oder Silizium, Metallegierungen, insbesondere Cer-Magnesium, Cer-Silizium, Titan-Aluminium, Aluminium-Magnesium, Calciumsilizid und Metallsulfiden, insbesondere Antimonsulfid und/-oder Molybdänsulfid sowie Metallhydriden, beispielsweise Tintanhydrid, insbesondere in einem Anteil von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.
9. Anzündsätze nach Anspruch 6, enthaltend Glaspulver als Frikitionsmittel, insbesondere in einem Anteil von 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.
10. Anzündsätze nach Anspruch 6, wobei die Sekundärsprengstoffe ausgewählt sind aus Hexogen, Oktogen und Aminoverbindungen von nitrierten Aromaten, insbesondere in einem Anteil von 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.
11. Anzündsätze nach Anspruch 6, wobei die Inertstoffe ausgewählt sind aus Bindemitteln, Klebstoffen, Farbstoffen, Passivatoren und/oder Mittel zur Geruchscharakerisierung, insbesondere in einem Anteil von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.
12. Anzündsätze nach Anspruch 11, wobei das Mittel zur Geruchscharakerisierung Vanillin ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/04674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C06C/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C06C C06B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE 196 06 237 A (COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS) 29 August 1996 see page 2, line 47 - page 3, line 20; claims ---	1-3,5-9, 11
P,X	EP 0 699 646 A (EUROPA METALLISEZIONE DIFESA SE.DI S.P.A) 6 March 1996 see claims ---	1-3,5-9, 11
P,X	EP 0 704 415 A (ELEY LIMITED) 3 April 1996 see page 5, line 27 - line 37; claims 1-8,12,13 ---	1-3,6,8, 9,11
X	EP 0 580 486 A (NCS PYROTECHNIE ET TECHNOLOGIES) 26 January 1994 see claims ---	1-3,6-9, 11
Y	---	4,10 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

4 February 1997

Date of mailing of the international search report

10.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Schut, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/04674

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 963 201 A (R.K. BJORKE ET AL.) 16 October 1990 see column 3, line 3 - line 11; claims ---	1-3,6-8
Y	EP 0 129 081 A (DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT) 27 December 1984 cited in the application see page 4, line 36 - page 5, line 14 ---	4,10
A	US 5 388 519 A (L. GUINDON ET AL.) 14 February 1995 see claims -----	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/04674

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-19606237	29-08-96	FI-A-	960712	25-08-96
		FR-A-	2730991	30-08-96
		SE-A-	9600627	25-08-96
EP-A-699646	06-03-96	CA-A-	2153820	16-01-96
EP-A-704415	03-04-96	AU-A-	3024495	14-03-96
		CA-A-	2156974	28-02-96
		US-A-	5538569	23-07-96
EP-A-580486	26-01-94	FR-A-	2693721	21-01-94
		DE-D-	69303334	01-08-96
		DE-T-	69303334	28-11-96
		US-A-	5353707	11-10-94
US-A-4963201	16-10-90	AT-T-	107619	15-07-94
		CA-C-	2027449	12-04-94
		CA-A-	2027449	11-07-91
		DE-D-	69010180	28-07-94
		DE-T-	69010180	06-10-94
		EP-A-	0440873	14-08-91
		ES-T-	2056290	01-10-94
EP-A-129081	27-12-84	DE-A-	3321943	20-12-84
		AU-B-	575565	04-08-88
		AU-A-	2940384	20-12-84
		CA-A-	1220342	14-04-87
		DE-A-	3466526	05-11-87
		JP-A-	60011291	21-01-85
		RU-C-	2053212	27-01-96
		US-A-	4581082	08-04-86
US-A-5388519	14-02-95	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04674

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C06C7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C06C C06B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE 196 06 237 A (COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS) 29.August 1996 siehe Seite 2, Zeile 47 - Seite 3, Zeile 20; Ansprüche ---	1-3,5-9, 11
P,X	EP 0 699 646 A (EUROPA METALLISEZIONE DIFESA SE.DI S.P.A) 6.März 1996 siehe Ansprüche ---	1-3,5-9, 11
P,X	EP 0 704 415 A (ELEY LIMITED) 3.April 1996 siehe Seite 5, Zeile 27 - Zeile 37; Ansprüche 1-8,12,13 ---	1-3,6,8, 9,11
X	EP 0 580 486 A (NCS PYROTECHNIE ET TECHNOLOGIES) 26.Januar 1994 siehe Ansprüche ---	1-3,6-9, 11
Y	EP 0 580 486 A (NCS PYROTECHNIE ET TECHNOLOGIES) 26.Januar 1994 siehe Ansprüche ---	4,10 -/--

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

*'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

4. Februar 1997

10.03.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schut, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/cP 96/04674

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 963 201 A (R.K. BJERKE ET AL.) 16.Oktober 1990 siehe Spalte 3, Zeile 3 - Zeile 11; Ansprüche ---	1-3,6-8
Y	EP 0 129 081 A (DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT) 27.Dezember 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 36 - Seite 5, Zeile 14 ---	4,10
A	US 5 388 519 A (L. GUINDON ET AL.) 14.Februar 1995 siehe Ansprüche -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen..., die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT, cP 96/04674

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-19606237	29-08-96	FI-A- 960712 FR-A- 2730991 SE-A- 9600627	25-08-96 30-08-96 25-08-96
EP-A-699646	06-03-96	CA-A- 2153820	16-01-96
EP-A-704415	03-04-96	AU-A- 3024495 CA-A- 2156974 US-A- 5538569	14-03-96 28-02-96 23-07-96
EP-A-580486	26-01-94	FR-A- 2693721 DE-D- 69303334 DE-T- 69303334 US-A- 5353707	21-01-94 01-08-96 28-11-96 11-10-94
US-A-4963201	16-10-90	AT-T- 107619 CA-C- 2027449 CA-A- 2027449 DE-D- 69010180 DE-T- 69010180 EP-A- 0440873 ES-T- 2056290	15-07-94 12-04-94 11-07-91 28-07-94 06-10-94 14-08-91 01-10-94
EP-A-129081	27-12-84	DE-A- 3321943 AU-B- 575565 AU-A- 2940384 CA-A- 1220342 DE-A- 3466526 JP-A- 60011291 RU-C- 2053212 US-A- 4581082	20-12-84 04-08-88 20-12-84 14-04-87 05-11-87 21-01-85 27-01-96 08-04-86
US-A-5388519	14-02-95	KEINE	